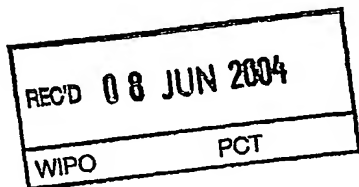


# BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



## Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

**Aktenzeichen:** 103 20 695.7

**Anmeldetag:** 05. Mai 2003

**Anmelder/Inhaber:** Domo Caproleuna GmbH, 06237 Leuna/DE;  
Süd-Chemie AG, 80333 München/DE.

Erstanmelder: Thüringisches Institut für Textil- und  
Kunststoff-Forschung eV (TITK), 07407 Rudol-  
stadt/DE

**Bezeichnung:** Polymer-nanocomposite-blends aus Polymeren und  
nanodispers delaminierten Schichtsilikaten

**IPC:** C 08 L, C 08 K, C 08 J

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ur-  
sprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 28. April 2004  
Deutsches Patent- und Markenamt  
Der Präsident  
Im Auftrag

Agurks

**PRIORITY  
DOCUMENT**

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN

BEST AVAILABLE COPY



Belegexemplar  
Darf nicht geändert werden

## Zusammenfassung

5 Die Erfindung betrifft Polymer-Nanocomposite-Blends aus Polymeren und nanodispers delaminierten Schichtsilikaten mit vorteilhaften Eigenschaften und Verfahren zu ihrer Herstellung.

10 Erfindungsgemäß enthalten die Polymer-Nanocomposite-Blends

- a) Polyamid (PA) von 55 bis 95 %,
- b) Polypropylen (PP) von 4 bis 40 % und
- c) nanodisperse Schichtsilikate von 1 bis 10 %.

15 Gegebenenfalls kann ein Zusatz von üblichen Stabilisatoren und Füllstoffen enthalten sein.

20 Das Schichtsilikat ist ein vorzugsweise mit Onium-Ionen modifiziertes natürliches Natrium-Montmorillonit, Hektorit, Bentonit oder synthetisches Mica.

25 Eine Besonderheit dieser Nanocomposite-Blends ist in einer Organisation der Schichtsilikate an der Grenzfläche zwischen den Polymeren zu sehen, wodurch die Oberflächenspannungsdifferenz zwischen den unmischbaren Polymeren erniedrigt wird, was einer Compatibilisierung nahe kommt. Es resultieren „Polymer-Nanocomposite-Blends“ mit vorteilhaften Werkstoffeigenschaften, wie reduzierte Wasseraufnahme und hohe Steifigkeit auch im konditionierten Zustand.

30

### Beschreibung

Die Erfindung betrifft Polymer-Nanocomposite-Blends aus Polymeren und nanodispers delaminierten Schichtsilikaten. Das Schichtsilikat ist ein modifiziertes natürliches Natrium-Montmorillonit, Hektorit, Bentonit oder synthetisches Mica. Die Erfindung betrifft ebenfalls ein Verfahren zur Herstellung dieser Nanocomposites und ihre Verwendung. Ziel ist es, preiswerte Nanocomposites auf Polyamidbasis mit vorteilhaften Eigenschaften, wie reduzierte Wasseraufnahme und hohe Steifigkeit auch im konditionierten Zustand, herzustellen.

Nanocomposites auf Polyamid- aber auch auf Polyolefinbasis werden wegen der Gewichtseinsparung bei gleichem Eigenschaftsprofil immer attraktiver gegenüber konventionellen Composites mit Glasfasern bzw. Mineralien. Composites dieser Art sind für eine breite Anwendung für Spritzgussteile im Automobil- und Flugzeugbau, für Elektrotechnik und Elektronik, Gerätetechnik und in der Medizintechnik interessant.

Die Einarbeitung von organisch interkalierten Schichtsilikaten in Polymere durch in-situ Polymerisation oder über Schmelzecompoundierung ist mit einer Verbesserung der mechanischen und Barriere-Eigenschaften und der Wärmeformstabilität verbunden [US 4739007, WO 0034180]. In-situ Polymerisation von  $\epsilon$ -Caprolactam in Anwesenheit von organophil modifizierten Schichten (Clay) wurde 1988 beschrieben [US 4739007]. Die Einarbeitung von Organoclays in Polyethylenterephthalat (PET) über Schmelzecompoundierung brachte eine verbesserte Barriere gegenüber Sauerstoff [WO 0034180].

Die Voraussetzung für die Verbesserung der Eigenschaften ist auf die Fähigkeit der einzelnen Schichten der Schichtsilikate zurückzuführen, sich aufzuweiten (Intercalierung) oder sich vollkommen voneinander zu trennen (Exfolierung). Damit werden eine vergrößerte Oberfläche des Füllstoffs und ebenfalls eine vergrößerte Grenzfläche zu dem Matrixpolymer geschaffen. Um eine Intercalierung bzw. eine Exfolierung bei der Herstellung von Polymer-Nanocomposites zu erreichen, werden die Schichtsilikate zunächst mit organischen Verbindungen durch Kationenaustausch modifiziert, d. h. organophil eingestellt.

Grundsätzlich bekannt sind auch Polyamid-Nanocomposites mit einer zweiten Polymerkomponente. Die Einarbeitung von bromiertem Kautschuk [US 6060539] oder maleinsäureanhydrid-gepfropftem Polypropylen [X. Liu et al. Polymer 42, 2001, 8235-8239] in in-situ polymerisierte Polyamid 6-Na-Montmorillonit-Nanocomposites führte zu einer Verbesserung der Schlagzähigkeit, jedoch nicht zur Verbesserung der mechanischen Festigkeit des Polyamides.

Polyamide (PA) sind aus dem heutigen Leben nicht mehr wegzudenken. Sie besetzen hochwertige Funktionen als Fasern, Folien oder Bauteile im weitesten Sinne. Eine Einschränkung großer Anwendungsfelder ist auf Grund der Neigung zur Wasseraufnahme gegeben. So nimmt z. B. PA 6 bei 23 °C und 50 % Luftfeuchtigkeit 3 % Wasser auf, bei 100 % Feuchte sogar bis zu 9,5 %. Das eingelagerte Wasser hat bekanntlich erhebliche Auswirkungen auf wesentliche mechanische Kennwerte.

Bekannt ist, dass in Blends aus Polyamid und Polyolefinen die Wasseraufnahme entsprechend dem Polyolefinanteil ge-

senkt wird [L. Bottenbruch, R. Binsack; Kunststoffhand-  
buch; Carl Hanser Verlag, München 1998]. Eine Verträglichkeitsmachung über Additive bzw. funktionalisierte Polyolefine, z. B. Block- bzw. Pfropfcopolymere, und die  
5 damit verbundene Beeinflussung der Grenzflächenadhäsion, ist normalerweise unerlässlich.

10 Das ist aber auch mit Nachteilen verbunden. Die Anwendung von Verträglichkeitsmachern, wie funktionalisierten Polyolefinen und Copolymeren ist meist mit einem Weichmachereffekt verbunden und führt zur Abnahme der Festigkeit und Steifigkeit.

15 Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist die Beibehaltung der günstigen Eigenschaften des Polyamids wie Steifigkeit und gute thermische Eigenschaften auch im konditionierten Zustand in Verbindung mit einer reduzierten Dichte gegenüber konventioneller Glas- bzw. Mineralienverstärkung sowie mit einer Kostenreduzierung gegenüber reinen Poly-  
20 amid-Nanocomposites. Dies soll mit einer Blendkomponente ohne zusätzliche Compatibilisierung mit Pfropf- oder Block-Copolymeren erreicht werden.

25 Erfindungsgemäß gelingt dies durch Polymer-Nanocomposite-Blends, die

- a) Polyamid (PA) von 55 bis 95 %,
  - b) Polypropylen (PP) von 4 bis 40 % und
  - c) nanodisperse Schichtsilikate von 1 bis 10 %
- 30 enthalten.

Gegebenenfalls kann ein Zusatz von an sich bekannten Füllstoffen und Stabilisatoren enthalten sein.

Polyamide werden durch eine Kondensationsreaktion von Lactamen mit einem mehr als dreigliedrigen Ring und/oder  $\omega$ -Aminosäure(n) oder von mindestens einer Disäure und mindestens einem Diamin hergestellt. Die durch Polykondensation hergestellten Polyamidharze sind Polyamidpolymere oder -Copolymere. Das Polyamidharz ist ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Homopolyamiden, Copolyamiden und Gemischen davon, und diese Polyamide sind entweder semikristallin oder amorph.

Beispiele für Monomere sind  $\epsilon$ -Caprolactam,  $\epsilon$ -Aminocapronsäure, Onanthlactam, 7-Aminoheptansäure, 11-Aminoundecansäure, 9-Aminononansäure und  $\alpha$ -Piperidon. Beispiele für Disäuren umfassen Adipinsäure, Sebacinsäure, Dodecandisäure, Glutarsäure, Terephthalsäure, 2-Methylterephthalsäure, Isophthalsäure, Naphtalindicarbonsäure. Beispiele für Diamine sind Tetramethyldiamin, Hexamethyldiamin, Nonamethyldiamin, Decamethyldiamin, Undecamethyldiamin, Dodecamethyldiamin, p-Amino-anillin und m-Xyloldiamin umfassen.

Die Polyamide werden vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe Polyamid (Nylon) 6 oder Polyamid (Nylon) 6/66 mit 0 bis 20 % Polyhexamethylenadipamid Anteil.

Besonders geeignet sind Polymer-Nanocomposite-Blends, die ein Polyamid 6 mit einer Lösungsviskosität von 2,2 bis 4,0, vorzugsweise von 2,4 bis 3,5, enthalten.

Als Polypropylen kommen Homopolymere oder statistische Copolymere oder Block-Copolymere aus Propylen mit einem oder mehreren Olefinen, ausgewählt aus dem Bereich von Ethylen und linearen und/oder verzweigten  $C_4$ - bis  $C_{10}$  1-Olefinen, zum Einsatz.

Vorzugsweise werden Polypropylen-Homopolymere und Block-Copolymere mit einem geringen Ethylen-Anteil verwendet.

5 Als Komponente b) wird vorzugsweise ein Polypropylen mit einem Schmelzindex von 1 bis 110, vorzugsweise von 5 bis 30 ccm/10 min (230 °C/2,16 kg) gewählt.

10 Als nanodisperses Schichtsilikat wird vorzugsweise ein mit Onium-Ionen modifiziertes natürliches Natrium-Montmorillonit, Hektorit, Bentonit oder synthetisches Mica mit einer Kationenaustauscherkapazität von 60 bis 150 mval/100 g eingesetzt.

15 In den erfindungsgemäßen Nanocomposite-Blends liegt eine Koexistenz zweier Phasen vor, so dass die organisch interkalierten Schichtsilikaten hauptsächlich in der Polyamidphase dispergieren bzw. exfolieren. Eine Anlagerung von exfolierten Schichten an der Grenzfläche mit der Polypropylenphase konnte mittels Transmissions-Elektronenmikroskopie beobachtet werden (Abb. 4). Dabei wird ange-  
20 nommen, dass Wechselwirkungen zwischen der Polyamid und Polypropylenphase durch die organisch interkalierten und delaminierte Schichtsilikate initiiert werden.

25 Unter einem delaminierten Schichtsilikat (Nanoclay, organisch interkaliertem) im Sinne der Erfindung sind quellfähige Schichtsilikate zu verstehen, bei denen durch Umsetzung mit sogenannten Hydrophobierungsmitteln die Schichtabstände der einzelnen Silikatschichten vergrößert  
30 worden sind. So führt im Falle von Montmorillonit die Interkalation mit geeigneten vorzugsweise kationischen Interkalationskomponenten zu einem Zwischenschichtabstand zwischen 1,2 und 5,0 nm.

Bevorzugt sind Schichtsilikate mit einer Kationenaustauschkapazität von mindestens 50, vorzugsweise 60 bis 150 mval/100 g. Die in diesen quellfähigen Schichtsilikaten austauschbaren Alkali- und Erdalkalimetalle werden im Sinne einer Ionenaustauschreaktion partiell oder vollständig durch Onium-, Ammonium-, Phosphonium- oder Sulfoniumionen substituiert. Besonders bevorzugt sind quellfähige Schichtsilikate, bei denen 50 bis 200 % der austauschfähigen anorganischen Kationen durch organische Kationen ausgetauscht sind.

Zur Interkalation geeignete kationische Stickstoffverbindungen sind Alkylammoniumionen wie Laurylammonium, Myristylammonium oder Palmitylammonium. Weitere bevorzugte kationische Stickstoffverbindungen sind quaternäre Ammoniumverbindungen wie beispielsweise Distearyl-dimethylammoniumchlorid und Dimethyldistearylbenzylammoniumchlorid.

Als bifunktionelle kationische Stickstoffmoleküle sind insbesondere  $\Omega$ -Aminocarbonsäuren wie  $\Omega$ -Aminoundecansäure,  $\Omega$ -Aminododecansäure,  $\Omega$ -Aminocaprylsäure oder  $\Omega$ -Aminocaprinsäure verwendbar.

Weitere bevorzugte stickstoffhaltige Interkalationskomponenten sind Caprolactam, Lauryllactam, Melamin und oligomere wasserlöslicher Amide.

Bevorzugt werden alle stickstoffhaltigen Interkalationskomponenten in protonierter Form eingesetzt. Für die Protonierung sind alle wasserlöslichen organischen oder anorganischen Säuren geeignet. Bevorzugt sind Mineralsäuren wie Salzsäure, Schwefelsäure, Salpetersäure und Phos-



phorsäure, sowie Essigsäure, Ameisensäure, Oxalsäure und Citronensäure.

Als geeignete Phosphoniumionen seien beispielsweise Docosyltrimethylphosphonium, Hexatriacontyltricyclohexylphosphonium, Octadecyltriethylphosphonium, Docosyltriisobutylphosphonium, Methyltrinonylphosphonium, Ethyltrihexadecylphosphonium, Dimethyldidecylphosphonium, Diethyldioctadecylphosphonium, Octadecyldiethylallylphosphonium, Trioctylvinylbenzylphosphonium, Dioctydecylethylhydroxyethylphosphonium, Docosyldiethyldichlorbenzylphosphonium, Octylnonyldecylpropargylphosphonium, Triisobutylperfluordecylphosphonium, Eicosyltrihydroxymethylphosphonium, Triacontyltriscyanethylphosphonium und Bistrioctylethylendiphosphonium genannt.

Die oben genannten Interkalationskomponenten wirken als Hydrophobierungsmittel und beeinflussen die Oberflächenspannung von den Schichtsilikaten, so dass die Polarität und der gesamte Wert der Oberflächenenergie sinkt. Nach der Compoundierung mit Polyamid sinken die Polarität und entsprechend die Oberflächenspannung des Polyamides in Richtung der von dem unpolaren Polypropylen. Damit werden eine gute Durchmischung und feine Dispergierung der Polypropylenphase in den Nanocomposite-Blends erreicht.

Erfindungsgemäß werden Wechselwirkungen zwischen der Polyamid- und Polypropylenphase durch die organophil modifizierten Schichtsilikate initiiert, wodurch eine Art Verträglichkeitsmachung geschaffen wird. Die TEM-Untersuchung an den erfindungsgemäßen PA 6/PP-Nanocomposite-Blends zeigte eine feine Dispergierung der Polypropylenphase. Die Partikel weisen eine Größe zwischen 0,1 und

1 µm auf (Abbildung 4a). In Abbildung 4b sind exfoliierte Schichtsilikate hauptsächlich innerhalb der Polyamidmatrix dargestellt, wobei eine Anlagerung der Schichten (dunkle Striche), die eine Art Kartenstruktur um die Polypropylenpartikel bilden, deutlich zu sehen ist. Durch eine erhöhte Konzentration von organophilen Schichtsilikaten an der Grenzfläche der Polyamidphase mit Polypropylen wird die Oberflächenspannungsdifferenz zwischen den unverträglichen Polymeren erniedrigt.

Dadurch vereinigen in den beschriebenen PA/PP-Nanocomposite-Blends die Nanoadditive die Elemente Verstärkung und Verträglichkeitsmachung. Es entstehen Polymerblends, die in zentralen Eigenschaftskennwerten den oben beschriebenen Blends überlegen sind.

Gegenüber reinem Polyamid wird der Zug-E-Modul im spritzfrischen Zustand um bis zu 50 % gesteigert, im konditionierten Zustand beträgt diese Steigerung bis zu 150 %. Im Vergleich zu einem entsprechend zusammengesetzten Polyamid/Polypropylen-Blend beträgt diese Steigerung im spritzfrischen Zustand bis zu 70 %, im konditionierten Zustand mehr als 75 %. Die Wasseraufnahme der beschriebenen PA/PP-Nanocomposite Blends nach Konditionierung (exemplarisch bei 23 °C und 95 % Luftfeuchtigkeit) liegt deutlich unterhalb derer der reinen Nanocomposite wie auch des reinen Polyamid 6. Im gesättigten Zustand und nach einer Lagerung in Wasser für mehr als 1800 Stunden zeigen die Nanocomposite-Blends ebenfalls eine Verbesserung der Zug-E-Moduli um 150 % im Vergleich zu reinem Polyamid.

Die erfindungsgemäßen Polymer-Nanocomposite-Blends können gegebenenfalls übliche Stabilisatoren und Füllstoffe enthalten.

5 Eine oder mehrere andere essentielle Additive von Festigungs- oder Verstärkungs-Füllstoffen, Füllstoffen und Verdünnungsmitteln, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Oxidationsstabilisatoren, Lichtstabilisatoren, Wärmestabilisatoren, UV-Stabilisatoren, Gleitmitteln, Trenn-  
10 mitteln, Pigmenten, Farbstoffen, Flammenschutzmitteln, Faserverstärkungsfüllstoffen und Kernmitteln, können in dem Maße zugegeben werden, dass sie die Eigenschaften, das Aussehen und die Verarbeitbarkeit nicht beeinträchtigen, d. h. 1 bis 80 Gew.-Teile, bezogen auf 100 Gew.-Teile der  
15 erfindungsgemäßen Polymer-Nanocomposite-Blends.

Beispiele für Oxidationsstabilisatoren und Wärmestabilisatoren sind eine Mischung aus mindestens zwei Substanzen, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Metallhalogenen, wie Natrium-, Kalium-, Lithium und Kupfer-  
20 Halogenen; Chlorid, Bromid, Zink, gehinderten Phenolen, verschiedenen Arten Phosphor und Hydrochinonen. Beispiele für UV-Stabilisatoren sind Resorcinole, Salicylate, gehinderte Amine, Benzotriazole und Benzophenole. Beispiele  
25 für Gleitmittel und Trennmittel sind Stearinsäure, Stearinalkohol, Stearamid, Wachs, Carbonsäureester, Carbonsäuremetallsalze. Beispiele für Pigmente sind Titandioxid, Cadmiumsulfid, Cadmiumselenit, Ultramarinblau und Ruß. Der organische Farbstoff ist beispielsweise Nigrosin.  
30 Beispiele für Flammenschutzmittel sind organische Halogene, Nicht-Halogenide und Metallhydroxide.

Beispiele für Füllstoffe und Verstärkerfüllstoffe sind Glasfasern, Glasperlen, Glasschnitzel, Talk, Kohlefaser,

Kaolin, Wollastonit, Molybdänsulfid, Kaliumtitanat, Bariumsulfat, elektrisch leitender Ruß und Aramidfaser.

5 Daneben lassen sich auch andere Additive, wie Feuerhemmstoffe, Tropfhemmer, magnetisierende Stoffe; EMI-Maskierungsmittel, antibakterielle Mittel, Geschmacksstoffe, Metallinaktivatoren, Verwitterungsstabilisatoren, antistatische Mittel willkürlich einbringen.

10 Erfindungsgemäß werden die Polymer-Nanocomposite-Blends aus den Komponenten

- a) Polyamid (PA) von 55 bis 95 %,
- b) Polypropylen (PP) von 4 bis 40 % und
- c) nanodisperse Schichtsilikate von 1 bis 10 % und
- 15 d) zusätzlich gegebenenfalls Stabilisatoren und Füllstoffe

bei Temperaturen über der Schmelztemperatur des Polymeren mit dem höheren Schmelzpunkt in einem Extruder oder Knetter in einem Schritt hergestellt.

20

Vorzugsweise werden die Komponenten in einem Doppelschneckenextruder mit einem Längen-Durchmesser-Verhältnis von über 32 compoundiert.

25 Die erfindungsgemäße Art der Compatibilisierung und gleichzeitigen Verstärkung erbringen neben einer reduzierten Wasseraufnahme eine deutliche Verbesserung der mechanischen und thermischen Eigenschaften von Polyamid 6/Polypropylen-Blends, welche mit der Hilfe von konventionellen Haftvermittlern nicht möglich ist.

30

Ein weiterer Vorteil besteht in der Preissenkung der resultierenden Nanocomposite-Blends durch die Polypropylen-

komponente im Vergleich zu den reinen Polyamid/Clay-Nanocomposites.

5 Ihre besondere Eignung und Verwendbarkeit erfolgt in Extrudaten, Spritzgussteilen oder Fasern.

Die Erfindung wird an folgenden Beispielen näher erläutert, ohne darauf beschränkt zu sein.

10

### Beispiele

15

Die PA/PP-Nanocomposite-Blends wurden mittels eines Doppelschneckenextruders (ZSK 25/40, Coperion Werner & Pfleiderer) mit einem L/D-Verhältnis von mindestens 40 hergestellt. Die Polymere und die organisch interkalieren Schichtsilikaten wurden in der ersten Zone mittels Polymer- bzw. Pulverwaagen zudosiert. Die Compoundierung erfolgte bei Temperaturen in den Zonen zwischen 220 und 20 260 °C und einer Drehzahl von 400 min<sup>-1</sup>. Die compoundierten Nanocomposite-Blends wurden mittels Spritzguss (Arburg Allrounder 320M 850-210) zu Prüfkörper verarbeitet.

25

Anhand von WAXS-Analysen (WAXS = Weitwinkelröntgenstrukturanalyse) wurden die Abstände zwischen den Silikatplättchen bestimmt. Zusammen mit TEM-Aufnahmen konnten Rückschlüsse auf die Exfolierungsgrade bzw. der Dispergierung der Schichtsilikate und der Polypropylenphase in den Nanocomposite-Blends getroffen werden. (TEM = TransmissionsElektronenMikroskopie)

30

Die mechanischen Eigenschaften der Nanocomposite-Blends (spritzfrisch und konditioniert) wurden im Zugversuch nach DIN EN ISO 179/1eA geprüft. Die Wärmeformstabilität

(HDT) wurde entsprechend ASTM D648 gemessen. Die Konditionierung der Proben von den Beispielen 1 bis 4 wurde bei einer Temperatur von 23 °C und 95 % Feuchte für die Dauer von 280 Stunden durchgeführt (Konditionierung 1). Anschließend wurde ein Teil der Proben im Zugversuch geprüft und der restliche Teil bei Raumtemperatur in Wasser bis zur Sättigung gelagert (Konditionierung 2). Die Zusammensetzung der Nanocomposite-Blends ist in den einzelnen Beispielen dargestellt, und die Eigenschaften sind in Tabelle 1 bis 3, die Wasseraufnahme in Abbildung 1, 2 und die E-Moduli in Abbildung 3 aufgeführt.

Lösungsviskosität (LV) bei PA 6, Lösungsviskosität gemessen in 1% Lösung von 96 % Schwefelsäure bei 230 °C.

#### Beispiel 1

Polyamid 6 mit Schmelzindex 4,9 (230 °C/2,16 kg) bzw. LV 3,45 (Referenz Polyamid 6), Polypropylen mit Schmelzindex 5 (230 °C/2,16 kg) und octadecylamin-modifiziertes Montmorillonit (z. B. Nanofil 848) im Gewichtsverhältnis 80/15/5 compoundiert.

#### Beispiel 2

Polyamid 6 mit Schmelzindex 4,9 (230 °C/2,16 kg) bzw. LV 3,45, Polypropylen mit Schmelzindex 5 (230 °C/2,16 kg), octadecylamin-modifiziertes Montmorillonit (z. B. Nanofil 848) und aminododecansäure-modifiziertes Montmorillonit (z. B. Nanofil 784) im Gewichtsverhältnis 79,2/15,8/2,5/2,5 compoundiert.

### Vergleichsbeispiel 3

Polyamid 6 mit Schmelzindex 4,9 (230 °C/2,16 kg) bzw. LV 3,45, Polypropylen mit Schmelzindex 5 (230 °C/2,16 kg) im Gewichtsverhältnis 85/15 compoundiert.

### Vergleichsbeispiel 4

Polyamid 6 mit Schmelzindex 4,9 (230 °C/2,16 kg) bzw. LV 3,45 (Referenz Polyamid I) und octadecylamin-modifiziertes Montmorillonit im Gewichtsverhältnis 96,8/3,2 compoundiert.

Beispiele 1 und 2, sowie Vergleichsbeispiele 3 und 4 sind auf Basis Polyamid 6 mit einer Lösungsviskosität 3,45 (MVI-4,9ccm/10min). Die Eigenschaften von dem reinen Polyamid sind in Tabellen und Diagrammen unter Referenz PA 6 angeführt.

### Beispiel 5

Polyamid 6 mit Schmelzindex 22,3 (230 °C/2,16 kg) bzw. LV 2,7, Polypropylen mit Schmelzindex 24 (230 °C/2,16 kg), octadecylamin-modifiziertes Montmorillonit (z.B. Nanofil 848) im Gewichtsverhältnis 80/15/5 wurden compoundiert.

Das PA 6/PP Nanocomposite-Blend zeigte verbesserte mechanische und thermische Eigenschaften, eine E-Modulerhöhung von 45 % und HDT Erhöhung von 100 %.

Eigenschaften: E-Modul - 3860 MPa, HDT @ 1,8 MPa - 95 °C. Das Polyamid 6, angewendet für dieses Beispiel, hat einen E-Modul von 2700 MPa und HDT @ 1,8 MPa - 55 °C.

Die Ergebnisse zeigen die nachfolgenden Tabellen.

Tabelle 1: Eigenschaften der erfindungsgemäßen Nanocomposite-Blends im spritzfrischen Zustand

	Beispiel 1	Beispiel 2	VBeispiel 3	VBeispiel 4	Referenz PA6
Clayanteil in %	5	5	-	3,2	-
E-Modul in MPa	4348	4036	2786	4392	3180
HDT/SA					
ASTM D648 @ 1,8 Mpa in °C	100	103	54,3	104	68
Kerbschlag- zähigkeit	2,15	2,35	5	3,9	6,9
Charpy, in kJ/m <sup>2</sup>					

Tabelle 2: Eigenschaften der erfindungsgemäßen Nanocomposite-Blends nach Konditionierung bei 23 °C und 95 % Feuchte für die Dauer von 280 Stunden.

	Beispiel 1	Beispiel 2	VBeispiel 3	VBeispiel 4	Referenz PA6
Clayanteil in %	5	5	-	3,2	-
E-Modul in MPa	3077	2725	1941	2249	1516
Wasserauf- nahme in %	1,18	1,15	1,29	1,68	2,22



Tabelle 3: Wasseraufnahme der erfindungsgemäßen Nanocomposite-Blends nach Konditionierung bei 23 °C in Wasser.

	Beispiel 1	Beispiel 2	VBeispiel 3	VBeispiel 4	Referenz PA6
Clayanteil in %	5	5	-	3,2	-
Wasserauf- nahme in %	7,7	7,7	7,8	8,4	9,4

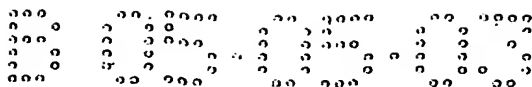
Die Abbildungen 1 bis 4 betreffen:

Abbildung 1: Wasseraufnahme in Zeitabhängigkeit der Nanocomposite-Blends bei 23 °C und 95 % relativer Feuchte.

Abbildung 2: Wasseraufnahme in Zeitabhängigkeit der Nanocomposite-Blends bei 23 °C in Wasser.

Abbildung 3: E-Moduli der Nanocomposite-Blends im spritzfrischen und konditionierten Zustand (23 °C/95 % relativer Feuchte - nach 280 Stunden; 23 °C/in Wasser - nach 1800 Stunden und nach 4000 Stunden)

Abbildung 4: TEM-Aufnahme von PA 6/PP Nanocomposite-Blends Ultradünnschnitte: a) kontrastiert, b) nicht kontrastiert



## Patentansprüche

- 5 1. Polymer-Nanocomposite-Blends, die
  - a) Polyamid (PA) von 55 bis 95 %,
  - b) Polypropylen (PP) von 4 bis 40 % und
  - c) nanodisperse Schichtsilikate von 1 bis 10 % und
  - d) zusätzlich gegebenenfalls Stabilisatoren und Füll-
  - 10 stoffeenthalten.
- 15 2. Polymer-Nanocomposite-Blends nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Komponente a) ein Polyamid 6 mit einer Lösungsviskosität von 2,2 bis 4,0, vorzugsweise von 2,4 bis 3,5, ist.
- 20 3. Polymer-Nanocomposite-Blends nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Komponente b) ein Polypropylen mit einem Schmelzindex von 1 bis 110, vorzugsweise von 5 bis 30, ccm/10 min (230 °C/2,16 kg) ist.
- 25 4. Polymer-Nanocomposite-Blends nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass das nanodisperse Schichtsilikat ein mit Onium-Ionen modifiziertes natürliches Natrium-Montmorillonit, Hektorit, Bentonit oder synthetisches Mica mit einer Kationenaustauscherkapazität von 60 bis 150 mval/100 g ist.
- 30 5. Verfahren zur Herstellung von Polymer-Nanocomposite-Blends, dadurch gekennzeichnet, dass die Komponenten
  - a) Polyamid (PA) von 55 bis 95 %,
  - b) Polypropylen (PP) von 4 bis 40 % und
  - c) nanodisperse Schichtsilikate von 1 bis 10 % und

d) zusätzlich gegebenenfalls Stabilisatoren und Füllstoffe bei Temperaturen über der Schmelztemperatur des Polymeren mit dem höheren Schmelzpunkt in einem Extruder oder Knetter in einem Schritt compoundiert werden.

5

6. Verfahren zur Herstellung von Polymer-Nanocomposite-Blends nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Komponenten in einem Doppelschnecken-extruder mit einem Längen-Durchmesser-Verhältnis von über 32 compoundiert werden.

10

7. Verwendung der Polymer-Nanocomposite-Blends nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, als Extrudate, Spritzgussteile oder Fasern.

15

Abbildung 1

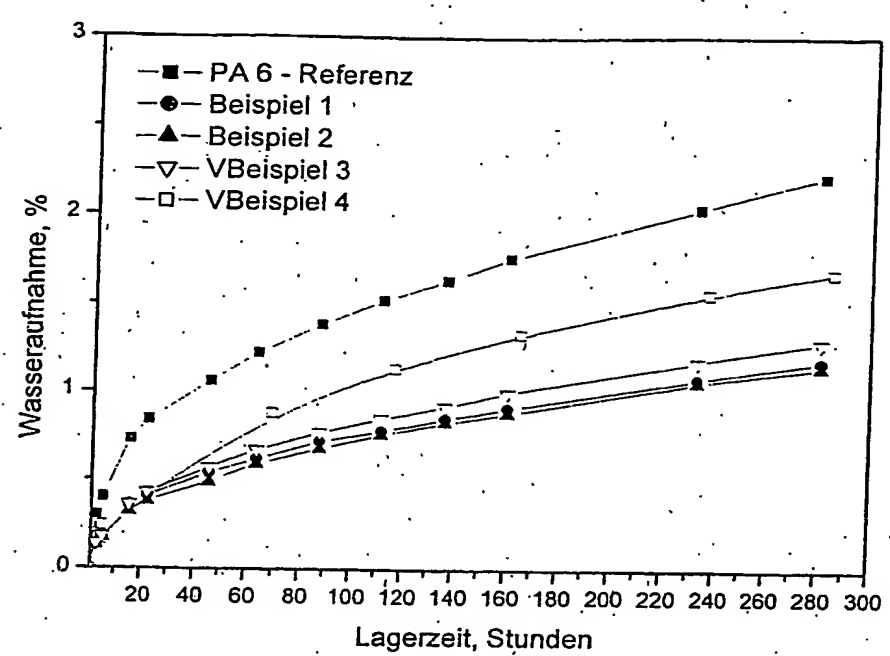


Abbildung 2

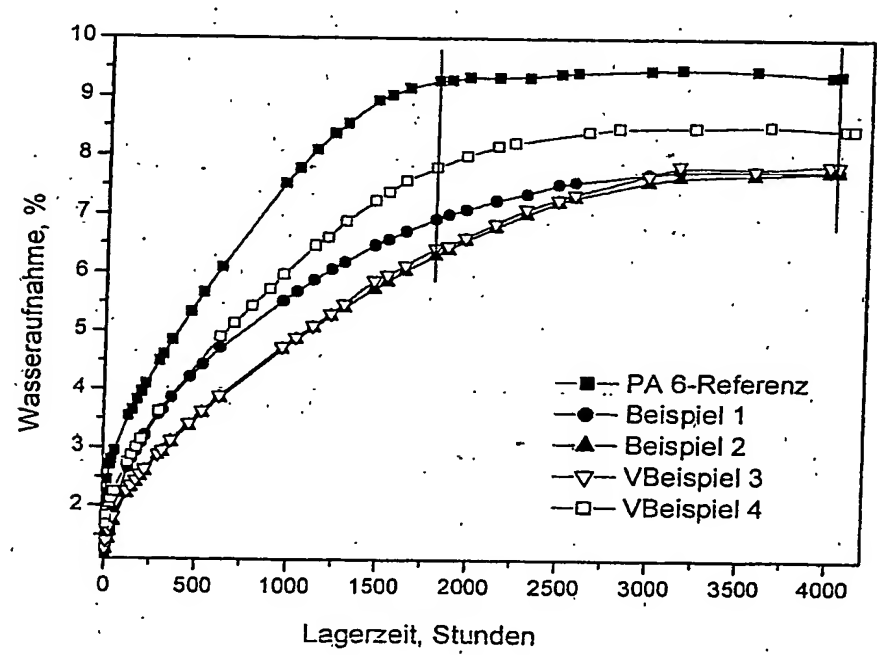
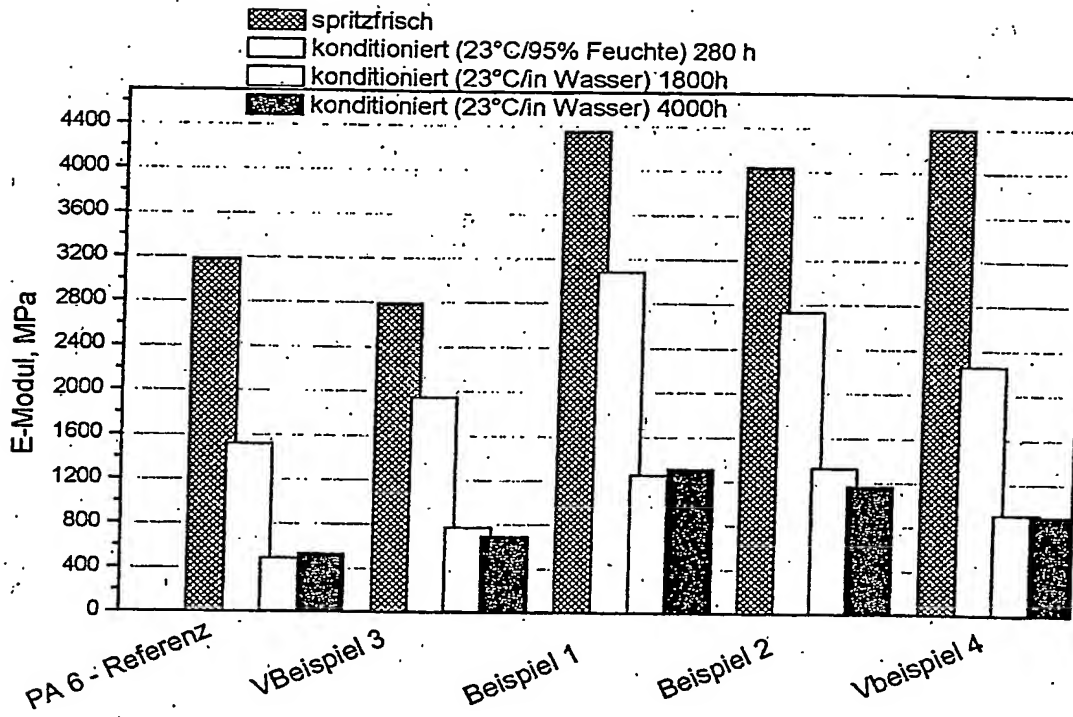


Abbildung 3





0000 0000 0000 0000 0000 0000 0000 0000  
0000 0000 0000 0000 0000 0000 0000 0000  
0000 0000 0000 0000 0000 0000 0000 0000  
0000 0000 0000 0000 0000 0000 0000 0000

20

4/4

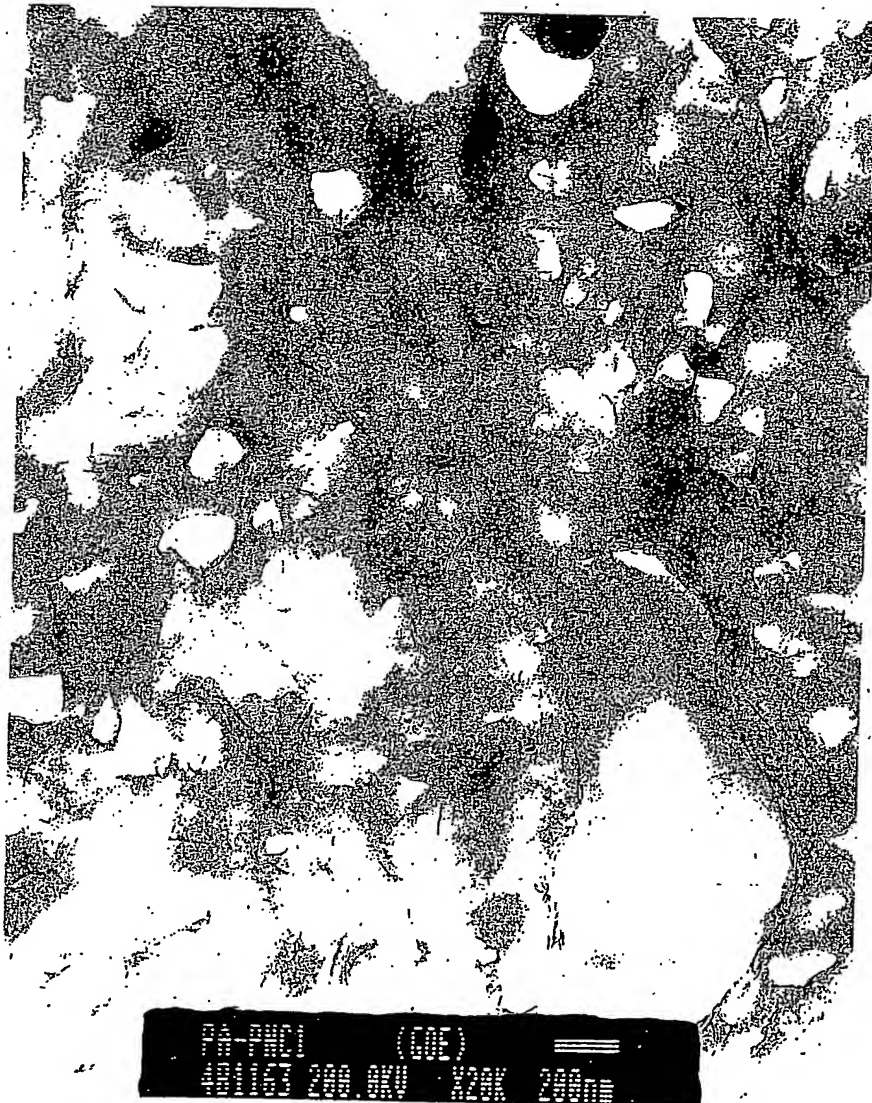


Abbildung 4B

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**